
de Landero (C.F.) & Prieto (R)
SURGEON GEN'L'S OFFICE
282
LIBRARY

C. F. de Landero y Raúl Prieto.

DINAMICA-QUIMICA.

I.

Algunas relacioncs entre los pesos equivalentes de los cuerpos simples y los calores de formación de algunos compuestos.

II.

Concordancia entre los teoremas termoquímicos de Berthelot y la teoría del choque entre las partículas componentes.



GUADALAJARA.

Tip. de Manuel Pérez Lete.—Placeres 49.

1886.

"*Tratamos solamente de explicar por medio de los movi-*
"*mientos que se observan en las masas visibles y palpables, los*
"*fenómenos que están fuera del alcance de nuestros sentidos,*
"*sea por la pequeñez de las masas, sea por otras razones.*"

A. SECCHI.—Unidad de las fuerzas físicas.

I.

Algunas relaciones entre los pesos equivalentes de los cuerpos simples y los calores de formación de algunos compuestos (1).

I.

Desde los primeros dias del presente mes nos hemos dedicado á investigar si existen algunas relaciones entre los calores de formación de los compuestos químicos y los pesos atómicos ó equivalentes de sus componentes. Despues de considerar la cuestión bajo muy diferentes puntos de vista, ya buscando siquiera algunas relaciones empíricas, ya partiendo de una á otra hipótesis, hemos tenido la fortuna de descubrir ciertas relaciones que pueden considerarse como leyes de la naturaleza de alguna importancia; habiéndonos servido como punto de partida, para encontrar esas relaciones, una interpretación de los fenómenos químicos enteramente de acuerdo con las tendencias de la ciencia moderna. Dicha interpretación de los fenómenos químicos no ha sido exclusivamente nuestra: más ó menos explícitamente la vienen indicando desde hace largo tiempo muchos de los químicos y físicos contemporáneos y en esa parte lo único que hemos hecho es pensar en dicha interpretación, desarrollarla un poco y precisar algo sus pormenores. Desde luego se comprenderá que nos referimos á la interpretación dinámica de los expresados fenómenos,

(1) Memoria presentada á la Sociedad de Ingenieros en la sesion del dia 28 de Abril último.

que tan fecunda ha sido en nuestro siglo en las diferentes ciencias físicas y que tantos servicios tiene que prestar todavía á la ciencia. A ella deben las ciencias físicas una gran parte de su actual progreso: ella ha borrado, puede decirse, los límites entre una y otra rama de la ciencia natural, límites ficticios debidos solamente al modo de ser tan limitado de nuestra inteligencia.

Si nuestras apreciaciones no adolecen de algun error manifiesto, creemos que la continuación de nuestras investigaciones puede muy bien conducir al descubrimiento de otras y otras leyes naturales, que sirvan de base para convertir la química hasta cierto grado en ciencia deductiva: para formar una rama de la ciencia, en la cual los fenómenos químicos ó algunos de ellos se expliquen, se interpreten, se prevean, por los principios generales de la ciencia del movimiento. Nos apresuramos á dar á conocer las tendencias y los fines, así como los actuales resultados de nuestros estudios, á fin de que si en su continuación tropezamos con dificultades para nosotros invencibles, puedan otros ocuparse de ellas y tal vez inducir nuevos y más generales principios, pues para la ciencia lo importante son los descubrimientos y el adelanto á estos debido, y no el que uno ú otro efectúe aquellos. Para descubrir los principios generales que rigen los fenómenos químicos, ó lo que es lo mismo, la forma de las funciones que deben de existir entre las diferentes cantidades químicas y físicas, se tiene que tropezar con dificultades á cada paso, las unas debidas á lo complejo de los fenómenos de cuyo estudio se ocupa la química, íntimamente enlazados con los otros fenómenos naturales, los otros debidos á la imperfección forzosa de las determinaciones experimentales de ciertas cantidades, pues mientras la forma de una función es desconocida, mal puede investigarse la naturaleza y la influencia de los errores de la determinación de cualquiera constante que en tal función intervenga. Acaso sea posible por la adquisición de mayor copia de

datos numéricos por la experimentación obtenidos, por la determinación de esos datos por diferentes métodos y con la mayor precisión que sea posible, por la combinación de resultados procurando la eliminación de inevitables errores á la luz del Cálculo de las Probabilidades,—acaso sea posible, repetimos,—comparando y discutiendo esos datos numéricos, el convertir la química en una rama de las Matemáticas aplicadas, que es la mayor perfección que podemos pretender alcanzar en cualquiera ciencia.

No presentamos hoy una obra terminada ni siquiera relativamente, pues continuamos nuestros estudios, y si más tarde encontramos resultados de algun interés, los daremos luego á conocer. Nos limitamos por ahora á considerar las combinaciones binarias exotérmicas ó formadas con desarrollo de calor, ó lo que es lo mismo, con trasformación de energía química en energía calorífica. Como se sabe, las combinaciones de este género con las que en mayor número se han obtenido, aunque la menor frecuencia de las endotérmicas, que son aquellas en las que la energía del compuesto es mayor que la suma de las energías de los componentes, no disminuye en nada su importancia que probablemente es muy grande bajo el punto de vista dinámico. Expondremos las dos leyes que hemos encontrado ó creemos haber encontrado y la interpretación dinámica que de ellas puede hacerse, incluyendo algunas tablas de las constantes numéricas que hemos calculado, á reserva de presentar más tarde los resultados más precisos que tal vez obtengamos. Las constantes termodinámicas de que hoy hacemos mención, tienen por solo objeto mostrar que probablemente existen las leyes que indicamos, que es muy probable que los fenómenos químicos se verifiquen como si la causa de ellos fuese un movimiento que anima á cada uno de los elementos y compuestos, de tal suerte, que la fuerza viva de cada cuerpo fuera una constante característica de tal cuerpo. La deter-

minación más rigurosa de los datos experimentales necesarios para el cálculo de las ecuaciones á que dan lugar las acciones químicas bajo el punto de vista dinámico consideradas, conducirá acaso á la comprobación más palpable de las leyes que indicamos y de las que puedan de ellas deducirse, y en caso de no comprobarse podrán tal vez deducirse otras leyes que expresen con mayor rigor los hechos. En el caso de que nuestras leyes no sean rigurosas la discusión de la discordancia entre los valores numéricos de las cantidades que consideramos constantes, podrá dar alguna luz sobre las modificaciones que requieran. Para que los datos experimentales puedan obtenerse con toda la aproximación indispensable, nos permitimos indicar que es necesario introducir en los métodos experimentales y en la combinación de los resultados una precisión comparable á la que reina en los métodos de observación y discusión de resultados empleados en la ciencia astronómica. Las imperfecciones que creemos existen en las determinaciones de ciertas constantes físicas y químicas, son como antes indicamos, debidos á la naturaleza de esas determinaciones, erizadas de dificultades por muchas razones, — y así, tales imperfecciones en nada aminoran el gran mérito de los ilustres sabios que las han hecho. El mundo científico debe la casi totalidad de las determinaciones con que contamos de calores de formación á dos hombres, y esas determinaciones han sido el resultado de tres ó más lustros de laboriosos experimentos efectuados por cada uno de ellos. Separadamente se ocuparon ambos de las mismas importantísimas cuestiones, Berthelot en Paris y Thomsen en Copenhagen— y ellos han sido los que han construido el edificio de la ciencia termoquímica y los que hace tiempo sostienen que la base verdadera y racional de los estudios químicos está en las medidas calorimétricas, que la medida de la energía química puesta en juego en las combinaciones la tenemos en las cantidades de calor desarrolla-

das ó absorbidas, en los fenómenos térmicos concomitantes.

Para fijar las ideas, antes de exponer nuestras leyes, haremos una breve reseña de las ideas reinantes acerca de la constitución de la materia y de la naturaleza de los fenómenos químicos, y expondremos los principios termoquímicos fundamentales, enunciados por Berthelot y Thomsen. En seguida, precisaremos la significación dinámica que puede atribuirse á ciertos fenómenos ó á ciertas fases de ellos.

Nuestro objeto al hacer esa reseña, además de facilitar la comprensión de los razonamientos siguientes, es mostrar que no proponemos teoría ninguna, que no introducimos ninguna nueva hipótesis: creemos haber encontrado ciertas leyes naturales y estas están de acuerdo con las hipótesis y teorías generalmente admitidas. En cuanto á los argumentos que pudieran oponerse á las teorías, son siempre los mismos y no nos ocupamos de ellos. Las teorías no deben considerarse como una vana pretensión de haber adquirido el conocimiento perfecto de las causas de los fenómenos naturales: sirven para reunir en cuerpo de doctrina las leyes experimentales, pudiendo deducir unas de otras, sirven tambien para descubrir nuevos principios por vía de deducción, teniendo siempre presente que toda deducción de una teoría es en rigor una inducción más ó menos probable, que requiere la sanción de la experiencia.

II.

El ilustre físico Jamin, cuya pérdida lamenta la ciencia en este momento, dice en su obra (Cours de Physique de l' Ecole Polytechnique, T. I. 1882), como introduccion al estudio de los fenómenos moleculares:

"Habitualmente consideramos los cuerpos como formados de moléculas susceptibles de separarse ó aproxi-

marse entre sí y de equilibrar por sus acciones mútuas á las fuerzas exteriores que se apliquen á su conjunto. Nada suponemos (por de pronto) acerca de la naturaleza simple ó compleja, de la forma, de las dimensiones de estas moléculas, de su estado de reposo ó movimiento, ni de la ley de sus atracciones ó repulsiones. Esos son otros tantos elementos que provisionalmente permanecen indeterminados. A medida que la experiencia nos revele nuevas leyes, podremos precisar en algunos puntos la concepción general que nos sirve de punto de partida.

"Algunos de los fenómenos de que vamos á ocuparnos como la difusión de los líquidos, ó su rozamiento interior, establecen, de manera de no dejar subsistir ninguna duda, que las moléculas de los cuerpos están dotadas de un movimiento de agitación, movimiento que el estudio del calor nos revelará en toda su generalidad. Sin embargo, un gran número de fenómenos moleculares pueden interpretarse considerando las moléculas de los cuerpos como centros de fuerza inmóviles que accionan á distancia unos sobre otros, como accionan entre sí los cuerpos electrizados ó como acciona el Sol sobre la Tierra. Bajo este último punto de vista han considerado las cosas los mecánicos para idear las teorías de la capilaridad y la elasticidad. Tal vez la primera concepción haga supérflua la segunda, pues veremos, por ejemplo, como la teoría de los gases refiere mediante hipótesis sencillas, los fenómenos de su elasticidad al choque de sus moléculas unas con otras y contra las paredes de los vasos que los encierran. De todas maneras, todavia no se ha conseguido idear una buena teoría mecánica de los sólidos y líquidos y se puede decir que en el estado actual de la ciencia, importa mas recoger y coordinar aunque sea provisionalmente los hechos nuevos, que interpretar los fenómenos por teorías moleculares mas ó menos atacables y siempre incompletas. Así, no pediremos mas á las teorías matemáticas en uso, que registrar las leyes

á las cuales nos haya conducido la experiencia y revelarnos lejanas consecuencias de ellas, que podamos sujetar de nuevo á la soberana comprobación de la experiencia."

Anteriormente, tratando de la distinción entre los fenómenos físicos y químicos, dice el mismo sabio en la obra antes citada: "Tanto la Física como la Química se ocupan del estudio de las propiedades de la materia; pero bajo diferentes puntos de vista.

"Los cuerpos que vemos nos presentan propiedades muy diversas: se admite que hay varias especies de materia y la Química se ocupa en reconocerlas y clasificarlas. Ha encontrado que existe cierto número de materias simples, que estas pueden combinarse entre sí para formar todos los cuerpos que hay en la naturaleza y otros muchos que no se encuentran en ella, ha extraido de los compuestos los elementos que los forman, ha constituido en seguida una multitud de combinaciones con los elementos que ha reconocido. Así se define y se limita el objeto de la Química: se resume en el estudio individual de cada cuerpo y en el de todos los fenómenos de combinación y descomposición.

"La Física deja á un lado la cuestión de la composición química de los cuerpos: examina sus propiedades generales bajo los diversos estados que presentan y las modificaciones que reciben bajo la influencia de las acciones mecánicas á las cuales están sujetos, así como bajo la influencia del calor, de la electricidad, del magnetismo y de la luz. Sin embargo, la línea divisoria entre una y otra ciencia subsiste un poco vaga,—porque es arbitraria, y sería tan difícil como pueril el querer trazarla con un rigor que no es compatible con la naturaleza compleja de los fenómenos. Por ejemplo, se ha discutido mucho sobre el lugar que conviene atribuir á los fenómenos de la disolución y de la cristalización. ¿Y no se podría á mayor abundamiento, reivindicar para la Física la noción de los equivalentes químicos, que se

introducirá en nuestros estudios á propósito de las leyes de los calores específicos y de la electrolisis, y aún la universalidad de los reacciones que consideramos bajo el punto de vista de las cantidades de calor que desarrollan ó que absorben? La Física y la Química se aproximan consecuentemente y por decirlo así se penetran mas y mas á medida que alcanzan un conocimiento mas perfecto de su objeto; una y otra no serán algún día mas que dos capítulos de la Mecánica general.»

No creemos inoportuno el entrar en una corta digresión, ampliando las ideas emitidas por Mr. Jamin sobre este tema.

Consideramos evidente que toda discusión que asigne exagerada importancia á la distinción entre diferentes ramos del saber humano, es infecunda en el camino de la investigación de la verdad. La ciencia es una sola y la clasificación entre sus ramos diferentes es enteramente sujetiva: no debida á la naturaleza misma de las cosas, sinó derivada de la necesidad que tenemos para estudiarlas y adquirir sobre ellas algún conocimiento, de proceder por división, considerándolas sucesivamente bajo puntos de vista diferentes. Contrayéndonos al estudio de los fenómenos naturales, diremos que tales fenómenos son siempre complejos y así, para considerarlos bajo un punto de vista particular hacemos abstracción de los demás. Así como al estudiar la Geometría hacemos abstracción de la materia que es extensa, así al estudiar una rama de la Física dejamos á un lado los fenómenos que presentan los mismos cuerpos bajo acciones distintas de aquellas de que nos ocupamos. En rigor no puede considerarse que exista diferencia precisa entre el objeto de la Química y el de la Física. Aquella ciencia puede mas bien considerarse como una parte de ésta: así como la Optica se ocupa de las modificaciones que los cuerpos sufren bajo la influencia de la energía luminosa, otras partes de la ciencia física se ocupan de modificaciones efectuadas

bajo las influencias de las energías calorífica, eléctrica y otras, comprendiendo la energía que puede llamarse de transfoı mación química. Los que se han llamado agentes físicos y la causa inmediata de los fenómenos químicos, pueden considerarse como manifestaciones diferentes de la energía dinámica, manifestaciones siempre susceptibles de tranformarse unas en otras, según ciertas leyes que puede enseñarnos la experiencia. Al progresar la ciencia, cada una de las ramas de que la Física se ha ocupado será un capítulo de la Mecánica y la Química será otro capítulo, y aún esa clasificación será siempre artificial y susceptible de posterior reforma.

Volviendo al tratado de Física de MM. Jamin y Bouty, veremos como enuncian la teoría de los gases (T. II. fa. 2. pg. 152).

"No habiamos introducido ninguna hipótesis en la Teoría Mecánica del calor. Aceptamos la ecuación característica

$$f(p, v, t) = 0$$

que define el estado de un cuerpo, sin tratar de atribuir á esa ecuación ninguna significación mecánica. Para seguir adelante sería necesario conocer las formas de la función f, la cual solamente en el caso de los gases perfectos nos es conocida.

"Se consigue interpretar mecánicamente la ecuación característica de los gases por medio de ciertas hipótesis de las cuales la primera idea se debe á Daniel Bernouilli.

"La teoría de Bernouilli estaba olvidada hacía tiempo cuando volvió á tomarse en consideración por Herapath, Joule y Krönig. Clausius y Maxwell acabaron de perfeccionarla.

"Consiste esencialmente en considerar los gases como formados de moléculas muy pequeñas relativamente al valor medio de la distancia que las separa, y animadas de velocidades de traslación considerables de cualquiera

dirección. Esta direccion varía de molécula á molécula de tal manera que en una masa de gas que comprende un gran número de moléculas, no tiene ninguna dirección preferente.

«Se admite tambien que no hay acción recíproca sensible entre dos moléculas gaseosas sinó cuando la distancia de sus centros es excesivamente pequeña, sea que su acción resulte de un verdadero choque ó que se ejerza realmente á distancia; pero segun una ley de variación excesivamente rápida, lo cual equivale casi á lo mismo que el choque. Los choques de una molécula con otra ó con las paredes sólidas se efectúan con arreglo al principio de la conservación de la energía, de tal manera que la suma de las fuerzas vivas de todas las moléculas permanece constante. La fuerza viva de una molécula puede descomponerse en fuerza viva de traslacion, obtenida multiplicando la masa de la molécula por el cuadrado de la velocidad de traslación de su centro de gravedad y fuerza viva de rotación, relativa á los movimientos interiores.

«En una masa gaseosa de temperatura invariable, deben establecerse incesantemente por los choques de las moléculas, transformaciones de fuerza viva de traslación en la de rotación y recíprocamente; pero, á causa del número inmenso de moléculas comprendidas en la mas pequeña masa de gas en equilibrio accesible á la experimentación, debe siempre establecerse una compensación exacta entre las dos especies de transformaciones inversas. Cada una de las dos partes de que se compone la fuerza viva en un gas en equilibrio, puede pues considerarse separadamente como constante.»

Mr. J. B Stallo, en la conclusión de su interesante obra «La Materia y la Física Moderna» dice:

«El progreso de la física teórica moderna consiste en la reunión gradual de las diversas formas de la acción física al principio de la conservación de la energía. Para la exposición didáctica de este principio, hemos recu-

rrido á la ficción de moléculas ó partículas, cuyos movimientos son funciones simples de las distancias entre sí; pero, como se ha visto, se echa de ver inmediatamente que esta ficción está en conflicto con los hechos de la experiencia, cuando se trata de establecer una absoluta independencia entre las moléculas y sus movimientos. La conservación de la energía sería imposible si los elementos últimos de un sistema material fueran en sí mismo absolutamente inertes; y lo mismo se muestra de una manera notable en las tentativas que se han hecho para extender el principio de la conservación de la energía á los fenómenos químicos.

"Estas tentativas han sido sugeridas por la observación de que toda acción química depende ó al ménos viene acompañada de absorción ó desarrollo de calor, y que la cantidad de calor absorbida ó desarrollada es la medida de ella. La determinación de los fenómenos químicos por medio de sus circunstancias térmicas, conocida hasta una época reciente bajo el nombre de termoquímica, y tratada como una parte comparativamente insignificante de la química, ha llegado á que se la mire ahora como la verdadera base de la química teórica; los principios de esta nueva ciencia han sido ya sintetizados, hasta cierto punto, en varios tratados distintos, entre los cuales se puede citar "*la Teoría mecánica de la afinidad química*" de Mohr, la "*Termo-química*" de Naumann, y el "*Ensayo de mecánica química fundada sobre la termo-química*" de Berthelot.

"La importancia del calor en las trasformaciones químicas se hizó notar por primera vez en 1819 por la expresión de la ley empírica de Dulong y Petit, que los calores específicos de los cuerpos simples son inversamente proporcionales á sus pesos atómicos, ó como se dice comunmente en el lenguaje de la teoría atómica, que los átomos de todos los cuerpos simples tienen el mismo calor específico. Aunque haya excepciones aparentes á esta ley (como en el caso del carbono, del boro y del silicio),

ella se verifica en tantos casos que se puede esperar el explicar esas excepciones en un terreno en el cual se encuentre finalmente que ellas confirman la ley (*); en realidad se ha progresado algo en este sentido: Naumann, Regnault y Kopp han mostrado que la ley no se aplica solamente á los cuerpos simples sinó tambien á los compuestos; parece que el calor específico de un compuesto es la suma de los calores específicos de sus elementos.

»La ley de Dulong y Petit, si fuera universalmente cierta, conduciría á una ley notable de la combinación química; porque es evidentemente idéntica á esta proposición: los cuerpos no se unen mas que cuando sufren la misma elevación de temperatura en el acto de la combinación. No es improbable que si se conociera perfectamente la verdadera relación de la temperatura de un cuerpo á su energía física y química total, la ley vendría á ser uno de los principios fundamentales de la química teórica.

»El resultado mas importante, despues de este, de la investigación termoquímica, fué el descubrimiento de que la naturaleza de las reacciones químicas entre diferentes sustancias depende de las relaciones entre las energías específicas de los reactivos, tales como se determinan por las cantidades de calor absorbidas ó desarrolladas en el curso de esas reacciones. Se encontró que ciertos cuerpos—el oxígeno y el hidrógeno, por ejemplo—se combinan fácilmente y en las condiciones convenientes, espontáneamente, haciéndose la combinación (como dice Berthelot) directamente, sin ayuda de ninguna energía extrínseca, y viniendo acompañada de un desarrollo de luz ó de calor, ó de ambos. Estas combinaciones son las que Berthelot llama *exotérmicas*; producen compuestos que no pueden ser descompuestos en sus elementos mas que por la restitución de la energía perdida

(*) Es decir, que están conformes con otra ley más rigurosa.

en el momento de la combinación. Por otra parte, hay casos de combinación *endotérmica* en los cuales, al contrario, la combinación viene acompañada de absorción, y la descomposición del compuesto formado de desarrollo de calor. La combinación del carbono y del azufre, por ejemplo, es endotérmica; el bisulfuro de carbono se forma haciendo pasar azufre en vapor sobre carbon calentado al rojo; la unión del carbono y el azufre no es posible si no es con la condición de que se agregue contínuamente, mientras que dura la operación, calor, que es restituido cuando el bisulfuro de carbono se descompone en sus elementos.

"Los hechos indicados se explican por la química moderna según la teoría de que la afinidad química se trasforma en calor, siendo la afinidad y el calor dos formas de energía; que en los casos de combinación exotérmica, la suma de las energías específicas de los componentes excede á la energía específica del compuesto formado, mientras que en las combinaciones endotérmicas, la energía específica del compuesto es mayor que la suma de las energías específicas de los componentes. Se ha mostrado que, siempre que seguimos un cierto número de elementos ó compuestos á través de una série de reacciones químicas, la suma de energía (que aparece antes de la absorción ó despues del desarrollo, bajo forma de calor) que es absorbida ó desarrollada, es exactamente igual á la diferencia entre las energías específicas de los compuestos ó elementos iniciales y las de los terminales. Es de notarse que esta regla no solamente se aplica á los casos de composición y descomposición, sino tambien á los casos de alotropía y de polimerismo, puesto que las formas alotrópicas de los cuerpos simples y las formas isoméricas de los compuestos son convertibles las unas en las otras, por adición ó sustracción de cantidades definidas de calor.

"El tercer resultado del estudio de la condición térmica de los elementos y compuestos, es el establecimien-

to del notable principio de que el paso de un cuerpo ó sistema de cuerpos cualquiera de una condicion de estabilidad á otra mayor, viene siempre acompañado de desarrollo de calor "sea dicho cambio lo que se llama combinación, dice Odling, ó sea lo que se llama descomposicion," y que toda acción química que se produce sin intervención de *energía* extrínseca, tiende á producir el cuerpo ó los cuerpos cuya formación desarrolla mayor cantidad de calor.

"Este breve bosquejo indica suficientemente los hechos y las generalizaciones segun las cuales se trata de encontrar la nueva teoría de la "Mecánica química." Hasta hoy se ha hecho poco uso de la ley de Dulong y Petit; pero los otros resultados de la inducción experimental en el dominio de la termo-química los ha resumido M. Berthelot en la introducción de su obra, como sigue:

"1. *Principio del trabajo molecular.* La cantidad
"de calor desarrollada en una reacción cualquiera, es
"la medida de la cantidad de trabajo químico y físico
"producido en esta reacción.

"2. *Principio de la equivalencia calorífica de las*
"*trasformaciones químicas.* Si un sistema de cuerpos
"simples ó compuestos, tomado en condiciones deter-
"minadas, sufre cambios físicos ó químicos capaces de
"llevarlo á un nuevo estado, sin producir ningun efecto
"mecánico fuera del sistema, la cantidad de calor desa-
"rrollado ó absorbido por efecto de esos cambios depen-
"de únicamente del estado inicial y del estado final del
"sistema: es la misma cualesquiera que sean la naturale-
"za y el órden de sucesión de los estados intermediarios.

"3. *Principio del trabajo máximo.* Todo cambio
"químico efectuado sin intervención de energía exterior,
"tiende á producir el cuerpo ó el sistema de cuerpos cuya
"formación desarrolla mayor cantidad de calor."

—

El eminente químico Berthelot dice en la introducción de su "Ensayo de Mecánica Química," lo que sigue: (Mec. Chim. T. I. pág. XXIV, 1879)

"En el dia se admite que en el momento de la combinación química *hay precipitación de las moléculas unas hácia otras, con una gran velocidad*; resulta de esto un desarrollo de calor *comparable al que tiene lugar en el momento del choque de dos masas sensibles*, por ejemplo, de un martillo contra un yunque. Fácilmente se comprenden las causas de este desarrollo de calor si se reflexiona en que cada una de las masas moleculares así precipitadas debe concebirse animada, en su *estado primitivo*, de diferentes movimientos: movimiento de traslación, de rotación, de vibración, movimientos todos que ordinariamente *se destruyen ó se trasforman* en la formación del nuevo compuesto. Cambian las distancias de las moléculas y consecuentemente sus acciones recíprocas; las ligaciones primitivas quedan en su mayor parte aniquiladas ó reemplazadas por otras diferentes. Los trabajos efectuados durante estos diversos cambios se resuelven, generalmente, lo mismo que los que tienen lugar durante el choque, en desarrollos de calor.

"Si penetramos mas adelante en el análisis de las causas que determinan estos desarrollos de calor, vemos que hay que distinguir el calor desarrollado por las energías químicas propiamente dichas y el que resulta de los cambios de estado, que se deriva mas especialmente de las energías físicas.

"Referiremos á las energías físicas el calor desarrollado ó absorbido por la liquefacción de los gases, la solidificación de los líquidos, los cambios de volumen y de calor específico de los gases, líquidos y sólidos, los cambios de tensión de vapor y de fluidez de los líquidos, la cristalización y los cambios de forma cristalina de los sólidos, así como las varias modificaciones del estado amorfo, etc., etc.: en suma, por el conjunto

de los cambios observados todas las veces que esas propiedades del compuesto no son exactamente las de una simple mezcla de los componentes.

"El calor desarrollado á consecuencia de una pérdida de energía física no representa en la mayoría de los casos sinó una fracción mínima, acaso nula, del calor realmente desarrollado por la combinación: esto resulta de la comparación entre los calores específicos de los elementos gaseosos y los de sus compuestos, tomados bajo el mismo estado.

"Desarrollemos esta comparación: es util el hacerlo porque en un principio se trató de explicar el desarrollo de calor en las reacciones químicas por la desigualdad de los calores específicos de compuesto y componentes. Sin dejar de reconocer que esta desigualdad hace un papel importante en el desarrollo de calor por los gases combinados con condensación, no es posible recurrir á ella cuando se trata de gases compuestos formados sin condensación, como el bióxido de azóe, cuyo calor específico es precisamente igual á la suma de los de sus componentes......

"No es por la desigualdad de calores específicos como puede explicarse el desarrollo de calor en la formación de esos gases compuestos cuyo calor específico equivalente varía y llega á ser superior á los de sus componentes, adelante de cierta temperatura. En este caso se halla el ácido carbónico cuando se forma hacia 200 ó 300° por la unión del óxido de carbono y el oxígeno....

«Esto muestra que la causa fundamental del desarrollo de calor por las acciones químicas debe buscarse en la *constitución misma de las moléculas elementales*, opuestas una á otra por el acto de la combinación. En esos fenómenos se manifiestan trabajos especiales, á veces extremadamente considerables, sea que se trate del calor desarrollado por la reacción directa del cloro sobre el hidrógeno (+22000 calorías), (*) sea

(*) La combinación de un gramo de hidrógeno con 35 gramos de clo-

que se considere la descomposición del bióxido de ázoe en sus elementos (+43500 calorías).

"La extraordinaria energía que se manifiesta en esos casos no puede ser debida á la fuerza viva comunicada á los gases por la sola acción del calentamiento que los mantiene á determinada temperatura, es decir, á su fuerza viva actual, que corresponde á los movimientos de las partículas gaseosas propiamente dichas. Efectivamente, esa fuerza viva actual es la misma, en los casos arrriba citados, para el gas compuesto y sus elementos. Así, el calor desarrollado debe salir de alguna fuente diferente, independiente de toda teoría calorífica de los gases fundada solo en datos puramente físicos: por consiguiente, se debe atribuir el calor desarrollado en tales circunstancias—sea á trabajos que resulten de un cambio de disposición entre las partículas químicas cuyo conjunto, por grupos dobles ó cuádruplos, constituye cada molécula física elemental;—sea mas bien á trabajos especiales y á una *reserva de fuerzas vivas, inherentes á los mismos elementos*, y que dependen de la estructura de sus partículas características, constituidas por partes infinitamente mas pequeñas de materia etérea ó algo análogo. Se concibe perfectamente que la cantidad de calor desarrollada por tal órden de trabajos químicos, pueda ser independiente de la temperatura. Agreguemos finalmente que los trabajos de este género, tan manifiestos en las combinaciones verificadas sin condensación, deben encontrarse también en todas las demás.

"En suma, los fenómenos termoquímicos pueden atribuirse á trasformaciones de movimiento, á cambios de arreglo relativo, ó á *pérdidas de fuerza viva que tienen lugar en el momento en que las moléculas heterogéneas se precipitan unas hácia otras para formar compuestos nuevos.*

---

ro desarrolla una cantidad de calor suficiente para elevar un grado la temratura de 22000 centímetros cúbicos de agua.

El mismo Berthelot se expresa como sigue en una memoria publicada en Noviembre de 1880, en los «Annales de Chimie et de Physique:»

«¿Qué relaciones existen entre las *masas químicas elementales*, designadas bajo el nombre de *pesos equivalentes* ó *pesos atómicos*, y las cantidades de calor desprendidas, es decir, los trabajos moleculares verificados en la combinación química? Esta cuestión es una de las mas dignas de llamar la atención. En efecto, si pudiéramos establecer alguna relación general de esta naturaleza, al estilo de la que caracteriza las atracciones á distancia de los astros, la mecánica química daría un paso enteramente decisivo, y llegaría á ser posible convertirla en ciencia matemática, como se ha conseguido hacer con la astronomía. Acaso ese descubrimiento implique el de otra función, mas general, que comprendiera en una ecuación comun á todos los cuerpos simples, reduciendo sus diversos estados á las formas multiples y previstas de una materia única en principio; pero variada por el modo de agrupamiento de sus partes y la naturaleza de los movimientos de que estas se hallen animadas.

«El estudio profundo de las propiedades físicas y químicas de las masas elementales, que constituyen nuestros actuales cuerpos simples, tiende mas y mas cada dia á referirlos, no á átomos indivisibles, homogéneos y susceptibles de movimientos de conjunto solamente; sinó á edificios muy complejos, dotados de cierta arquitectura específica y animados de muy varios movimientos intestinos.»

Mr. William Odling dijo en 1869 en una sesión, verificada en Norwich, de la «Asociación Británica para el adelanto de la Ciencia.»

«En toda acción química acompañada de desarrollo de calor ó acción química directa, el calor desprendido no es sinó ese calor particular que directa ó indirecta-

mente, en uno ú otro momento, habíase vuelto potencial en los reactivos por efecto de la acción química inversa, precedentemente efectuada por medio de alguna fuerza exterior. En otros términos, toda acción química directa es la consecuencia de otra inversa precedente; es, por decirlo así, la caída de un cuerpo que había sido antes elevado.

"Estableciendo un contraste entre estos dos géneros de acciones, diremos que las inversas no se verifican por sí mismas, sinó que son debidas á alguna fuerza exterior y van acompañadas de un almacenamiento de esta fuerza exterior en los productos que resultan, ó lo que es lo mismo, de una conversión de fuerzas actuales en fuerzas potenciales. Las acciones químicas directas se verifican por sí mismas, nó en virtud de una tendencia innata de los reactivos, sinó á causa de alguna fuerza exterior antes adquirida, y van acompañadas de la puesta en libertad de esta fuerza aprisionada, de una reconversión de fuerzas potenciales en fuerzas actuales."

Herr Friedrich Mohr, en su obra llamada "*Mechanische Theorie der Chemischen Affinitaet*," publicada en Braunschweig en 1868, dice lo siguiente:

"Como resultado de determinaciones numéricas, observaciones y otras investigaciones, se han obtenido las siguientes conclusiones, cuyos fundamentos completos se encontrarán en el curso de esta obra:

1.—"La salida de calor ó pérdida de afinidad química ocasiona: peso específico mayor, punto de fusión mas alto, punto de ebullición mas alto, insolubilidad, indiferencia química, dureza mayor, calor de combustión inferior.

2.—La entrada de calor ó crecimiento de afinidad química trae consigo: peso específico menor, punto de fusión mas bajo, solubilidad mayor, actividad química, menor dureza, calor de combustión mas alto.

«Estas proposiciones abrazan la mayor parte de las formas ó manifestaciones de la acción química, y constituyen una teoría mecánica de la afinidad química, análoga á la del calor.»

M. Henri Sainte Claire Deville, al inaugurar su curso de Química mineral en la Facultad de Ciencias de Paris, emitió, entre otras altamente interesantes, las siguientes ideas: (*)

«Sean cuales fueren las tendencias contemporáneas á la abstracción, debemos emplear para llegar á descubrir la verdad los métodos empleados en las ciencias naturales. Establezcamos analogías, hagamos constar semejanzas y diferencias de todos géneros, hagamos poco a poco el trabajo de una clasificación que por largo tiempo, acaso siempre, tendrá que permanecer incompleta; experimentemos constantemente para probar la legitimidad de los principios que nos guian ó para demostrar su imperfección y su inexactitud, pero nunca nos atengamos á las hipótesis, nunca demos realidad á las abstracciones que nos impone la debilidad de nuestra naturaleza. Seré mas explícito: todas las hipótesis hoy admitidas desaparecerán necesariamente de la ciencia. No hago ninguna excepción, ni tan siquiera á favor de esa teoría de las ondulaciones, admirable concepción del espíritu humano; pero en la que la hipótesis del éter luminoso deja todavia tanto que desear. En cuanto á las abstracciones, son perjudiciales cuando se pierde de vista ó se olvida su origen y su entrada en la ciencia, pues nos conducen entonces á una especie de misticismo científico......

»La hipótesis de los átomos, las abstracciones de la afinidad, de las fuerzas de cualquiera especie á que atribu-

---

(*) Revue des Cours Scientifiques. 1868—pag. 81.

yamos las reacciones todas de los cuerpos que estudiamos, son meras invenciones de nuestro espíritu, nombres que convertimos en cosas, palabras á las cuales prestamos realidad. Felizmente no son indispensables esas hipótesis. Estudiaremos los fenómenos químicos, nos fijaremos en sus semejanzas y sus diferencias; experimentaremos para establecer una clasificación provisional, constituyendo así una ciencia cuyas partes esenciales estarán fuera del alcance de la crítica razonada......

"Todas las veces que cierto trabajo sea destruido por el choque, el rozamiento ú otra causa cualquiera, será representado por cierta cantidad de calor, que en calorías expresada será 425 veces menor que el número que expresa en kilográmetros el trabajo aparentemente aniquilado.

"En la naturaleza ningún movimiento se destruye ni crea; pero á cada momento, se trasforma el movimiento en calor y éste puede trasformarse en electricidad y por consiguiente en agente capaz de producir todas las combinaciones químicas. Veremos que el calor puede considerarse como la causa de todos los movimientos de la naturaleza, es tambien la causa de todos estos movimientos íntimos á los cuales damos el nombre de combinaciones ó de descomposiciones químicas, la causa en general de todos los cambios de estado en la materia."

El mismo sabio pronunció en una conferencia científica en la Sociedad química de París, la siguiente elocuente disertación contra la noción tan vaga, tan falta de significado preciso y tan inútil de la llamada fuerza de afinidad: (*)

"En realidad, el calor latente no existe en los cuerpos de otro modo que como potencia. Cualquiera que sea la hipótesis que se haga sobre la constitución de los cuerpos, es imposible suponer que el calor que ha desaparecido no se emplea en un trabajo molecular que, cuando

---

(*) Rev. Cours Scient. 1867—pag. 242.

venga á desaparecer, reproduzca en estado de calor sensible, la energía que poseían sus moléculas en el momento del cambio de estado.

»Desde el momento en que se ha definido la expresión de calor latente, ella representa, ademas de un hecho que consta material y numéricamente, una idea muy precisa de todo lo que sabemos sobre su naturaleza.

»Vuelvo ahora á mi mezcla de cloro y de hidrógeno; ha perdido de calor latente de combinación una cantidad igual á 652 calorías en el momento del cambio de estado que trasforma los elementos cloro é hidrógeno mezclados, en una combinación, el ácido clorhídrico. Se supone que este fenómeno de combinación se produce bajo la influencia de una fuerza, la afinidad, que solicita las moléculas elementales á aproximarse para unirse íntimamente, y destruyendo mas ó menos completamente las propiedades específicas que cada uno de ellos poseía; por esto se dice que la afinidad es la causa del calor desarrollado en las combinaciones y esta fuerza enteramente desconocida, esta fuerza oculta, permítaseme la palabra, viene á ser la llave que abre todos los secretos de nuestras operaciones químicas. Así, si el cloro y el hidrógeno se combinan, es porque tienen afinidad uno por otro; el oro no la tiene por el hidrógeno, pero sí por el oxígeno y el teluro. Hay afinidades grandes, otras pequeñas, y las hay hasta electivas. La afinidad se convierte á veces en un ser dotado de razón; iba á decir que tiene preferencias, que tiene sentimientos; se le satisface y ella no está satisfecha, según las circunstancias, el calor la hace aumentar y disminuir en el mismo cuerpo, etc. Si quisiera citar ciertas memorias contemporáneas, puedo asegurar que justificaría todos estos asertos. Todavía mas, sin haber definido jamás esta fuerza ni su medida, se habla de unidad de afinidades. Si la afinidad es una fuerza, se medirá en peso ó kilógramos, y no se ha dicho todavía lo que representa en kilógramos cada unidad de afinidad. En realidad

esta expresión que es necesario desechar sin compasión ninguna, viene á ser simplemente el sinónimo de equivalente; no siendo una unidad de afinidad mas que un equivalente, el neologismo es inútil, y en las ciencias lo que no sirve, daña.

"Las atmósferas intra-atómicas de Ampere, atmósferas compuestas de una capa eléctrica, cuya tensión desaparece al menos parcialmente después de la combinación, constituyen una hipótesis razonable, pero inútil. No es ya el fuego *(archée)* de Van Helmont la causa oculta por excelencia. Sabemos, en efecto, groseramente, lo que es electricidad; mientras que la afinidad es una cosa que se escapa aún á la imaginación, la sola costumbre nos ha familiarizado con esta palabra sin revelarnos nada de lo que ella representa. La electricidad latente de Ampere puede trasportarse por el pensamiento á un circuito de resistencia conocida, puede emplearse en producir ya un trabajo, ya una cantidad de calor, que el equivalente mecánico nos permite valuar en unidades de trabajo. Este será el calor latente de combinación, que podrá tomarse como causa y medida de los fenómenos eléctricos de la combinación y también como su efecto. Así, todas estas hipótesis vienen á confundirse en la idea que ante vosotros desarrollo, y que me hace *considerar la combinación como un cambio de estado análogo á la condensación de los vapores.*

"El calor latente de combinación puede determinarse; representa un número fijo de calorías y su nombre está admirablemente adecuado, puesto que indica de una manera expresiva nuestra ignorancia completa acerca de la transformación que sufre el calor en los cuerpos cuando se vuelve latente. La mas plausible hipótesis consiste en creer que *determina movimientos moleculares, con los que anima á las partículas gaseosas, y aún sólidas.*

"Pero tornemos á ocuparnos de la noción vulgar de la afinidad. Si esta fuerza existe y en el momento de la combinación se destruye, ¿qué produce? Calor ó un

trabajo equivalente'; entonces, puede tomarse el efecto como causa y es inutil la invención de una fuerza especial. ¿Produce una suma de nuevas energías moleculares que poseería la combinación de mas que la mezcla? nó, evidentemente, segun las opiniones admitidas; porque bastan las palabras saturación, neutralización, que todos los químicos adoptan para mostrar la opinión contraria. *Tomad el ácido clorhídrico, restituidle las 652 unidades de calor necesarias para su transformación en cloro é hidrógeno, y volvereis á encontraros con los mismos elementos dotados de sus propiedades primitivas y de sus afinidades, si quereis conservar esta palabra.* Esta es la idea que tan bien expresaron Lavoisier y Laplace con esta frase: «Todas las variaciones de calor, sean »reales, sean aparentes, que sufre un sistema de cuerpos »al cambiar de estado, se reproducen en sentido inverso, »cuando el sistema torna á pasar al primer estado.»

»De nada nos sirve la hipótesis de la afinidad, sinó es para hacernos olvidar nuestra profunda ignorancia acerca de la causa de las combinaciones químicas, y escondiéndonos tal ignorancia, nos impide penetrarla: tal es el caracter de las causas ocultas, del fuego de Van Helmont, de la llamada fuerza vital.

»La noción de la afinidad tiende á desaparecer poco á poco de la ciencia. En otros tiempos teníamos las tablas de afinidades de Geoffroy; las bases estaban ordenadas en ellas según sus afinidades por los ácidos. Cuando Berthollet publicó sus admirables leyes, hizo desaparecer la palabra afinidad de todas las explicaciones relativas á las reacciones de las materias salinas, demostrando que cuantas veces puede manifestarse un cambio de estado en el seno de una mezcla de disoluciones salinas, por la producción de una sal sólida ó gaseosa, se verifica tal cambio. Así, las afinidades de Geoffroy se hicieron á un lado por la sóla intervención de un fenómeno mecánico.

»Guardémonos tambien de usar la palabra cohesión,

que adoptó Berthollet para decir que tal fuerza determina el fenómeno de la separación de los elementos de una disolución...... Esa palabra corresponde igualmente á una causa oculta, y ya haré ver que no es mas necesaria en el lenguaje de la ciencia que la de afinidad.

"Permítaseme dar aquí cabida á un recuerdo de mis conversaciones con mi excelente maestro, nuestro caro é ilustre presidente; M. J. B. Dumas observó que la *contracción del sulfato de potasa es mucho menor que la del sulfato de cal.* Partiendo de esa observación, ¿podríamos encontrar la ley que rige las propiedades relativas á la solubilidad de los compuestos? Y combinando esta observación con la ley de Berthollet, ¿podríamos anunciar que se formará una sal siempre, cuando sus elementos presenten una contracción máxima para volverse insoluble ó una contracción mínima para volverse volátil? (*).........

"Nuestro excelente guia M. Verdet escribió algunas raras veces la palabra afinidad. Pero en el mismo instante, sustituyó su noción confusa por la precisa del trabajo y por la introducción en sus cálculos del calor que lo mide. Voy á trascribir un trozo de su lección sobre la teoría mecánica del calor:

"Estas fuerzas misteriosas (las afinidades) que pare-"cian no poder medirse con precisión, entran tambien al "dominio de la Mecánica general y se vuelven suscepti-"bles de valuación numérica. Indudablemente no pode-"mos medir sus magnitudes propias; es decir, no podemos "determinar las aceleraciones que en un tiempo dado co-"munican á los átomos que solicitan; pero podemos ya "apreciar su trabajo, en la formación ó en la destrucción "de una combinación cualquiera, con la misma certidum-"bre y con la misma precisión que él de una caida de

(*) A la contracción corresponde siempre cierta cantidad de calor que puede expresarse en función de la densidad de los elementos, y de la densidad, el coeficiente de dilatación y el calor específico del compuesto.—(**Nota de Deville.**)

»agua...... La cantidad total de calor que al combinar»se ceden los elementos á los cuerpos exteriores, multi»plicada por el equivalente mecánico del calor, será la ex»presión exacta del trabajo de las afinidades, siempre que »el fenómeno de la combinación no haya estado acom»pañado de ningún desarrollo de trabajo externo, de nin»guna comunicación de fuerza viva á los cuerpos extra»ños, de ninguna creación de fuerza viva sensible en los »cuerpos mismos que toman parte en la acción química.»

«Resumiendo, toda acción química no puede producir sinó tres clases de efectos: un trabajo mecánico, una corriente eléctrica y calor. El equivalente mecánico y el valor en calorías de una corriente eléctrica son conocidos, y por consiguiente, el trabajo de las afinidades podrá expresarse en calorías. *No es necesario por tanto, buscar para las combinaciones químicas otra causa diferente de aquella de que emana el calor mismo. Basta enunciar que esta causa preexiste necesariamente en los elementos, de la misma manera que el calor latente está almacenado en los vapores, para que se puedan analizar todos los fenómenos debidos á la combinación química.*»

Un distinguido sabio italiano, el Senador Matteucci, en una conferencia científica habida en Turín, en 1866, se expresó como sigue:

«El principio fundamental de la equivalencia entre el calor y el trabajo mecánico debía necesariamente intervenir en los efectos de la afinidad química.

«La combinación química se encuentra acompañada constantemente por un desarrollo de calor: las combustiones propiamente dichas no son sinó combinaciones del oxígeno del aire con un gran número de cuerpos. En algunos casos es muy grande el calor desarrollado y por consiguiente lo acompaña una luz intensa. Sea cual fuere la explicación que quiera darse de la afinidad,

lo cierto es que en el acto de la combinación química, *tropiezan millones de átomos unos contra otros* y pasan de cierto estado de equilibrio á otro distinto, en el cual han cesado de accionar las afinidades químicas de los elementos que entraron en la combinación: en lugar de los átomos encontramos entonces moléculas formadas de átomos de los dos elementos. No conocemos y quizá nunca conoceremos el número absoluto de los átomos que entran en una combinación; tampoco conoceremos el espacio que han recorrido ni *las velocidades de que están animados antes de entrar en la combinación.* Sin embargo, podemos considerar como una consecuencia legítima de la teoría mecánica del calor, la comparación del trabajo absorbido por una combinación cualquiera á el de un cuerpo grave que cae de cierta altura. En toda combinación la cantidad total de calor desarrollada, multiplicada por el número que representa el equivalente mecánico del calor, nos daría la medida del trabajo de la afinidad......

"De la inspección de los números que hasta hoy han podido obtenerse, sería difícil deducir *alguna relación entre el equivalente químico de un cuerpo y el número de calorías que desarrolla su combustión*: esto no debe sorprendernos puesto que no tenemos los conocimientos necesarios para deducir á priori de la teoría dinámica del calor los efectos caloríficos equivalentes al trabajo de la afinidad.

"Solamente haremos constar que esos números muestran de una manera muy clara, que la cantidad de calor desarrollada en la combinación de dos cuerpos determinados es una cantidad constante, que crece proporcionalmente á la estabilidad del cuerpo compuesto, lo cual equivale á decir que esa cantidad es proporcional á la *intensidad de la fuerza con la cual se mueven los átomos en el momento en que se encuentran para entrar en combinación.*"

Podriamos continuar escogiendo aquí y allá trozos que manifestaran las opiniones de otros físicos y químicos, acerca de las cuestiones que nos ocupan; pero creemos que los que hemos trascrito bastan para el objeto que nos propusimos, que es como antes dijimos mostrar que ya explícita, ya implícitamente, las hipótesis que nos han servido de punto de partida en nuestras investigaciones, han sido tomadas en consideración ó aceptadas por diferentes pensadores y desde hace largo tiempo.

III.

Pasamos ya á exponer las consideraciones de las que partimos para encontrar las relaciones, que son el objeto de la presente memoria.

Las diferentes especies de materia que constituyen los elementos químicos, están caracterizadas por las proporciones en peso según las cuales se reemplazan en las combinaciones, ó lo que es lo mismo, por las masas relativas que son susceptibles de unirse, y también por la tendencia de cada una de ellas á combinarse con otras ó á modificar las combinaciones de otras, tendencia que puede considerarse ocasionada por una componente particular del movimiento intestino de que generalmente se consideran animadas las partículas cuyo conjunto constituye la materia que conocemos. Reuniendo ambos conceptos en uno solo, diremos que cada cuerpo simple posée una energía propia, que le es característica, energía invariable sin que ese cuerpo simple pase á otro estado. Si un cuerpo se combina con otro, la energía del compuesto depende de la de sus componentes y es á su vez una constante característica del compuesto, constante que difiere según nos enseña la experiencia de la suma de las energías de los componentes, pues unas combinaciones se verifican merced

á la intervención de una energía extraña al sistema de sus componentes, con absorción de fuerza viva comunicada por el medio en cuyo seno se considera que existen y se mueven las partículas de la materia ponderable; mientras que otras combinaciones, las mas de las que nos son conocidas, se efectúan con pérdida de fuerza viva, con transformación de energía, con comunicación de trabajo mecánico al medio indicado. Que el compuesto queda con cierta energía de transformación química es un hecho experimental, pues si la energía de sus elementos se transformara toda en movimiento comunicado al éter, los compuestos resultarían químicamente inactivos, no serían susceptibles de entrar en nuevas combinaciones con los cuerpos compuestos, ni de reemplazar á otro compuesto en las combinaciones. Otro hecho que podemos considerar experimental es que al ser separado un elemento, al quedar libre del lazo que lo uniera con otro elemento, sea cual fuere la naturaleza de la energía determinante de esa descomposición, tiene que quedar con la energía de él característica, á él inherente: tiene que separarse de la combinación con la masa que antes poseia, y animado de la velocidad que antes de entrar en ella lo animara. Este fenómeno no es por ahora susceptible de interpretación mecánica; pero así tenia que ser: el progreso de las ciencias físicas consiste en que se consideren los fenómenos, por decirlo así, desde un poco mas alto, apareciendo sencillos y naturales fenómenos antes complejos y misteriosos; pero apenas se llega á una explicación de algunos hechos—se descubren hechos de otro órden que subsisten sin explicación posible; la dificultad se aleja, se reserva su solución, por decirlo así, al porvenir -que seguramente sólo conseguirá alejarla aún más y más.—Así, el progreso en la ciencia tiene que ser siempre indefinido—en la senda de la investigación marcha la humanidad hácia adelante,—adquiere nuevos conocimientos, conquista nuevas verdades, interpreta hechos antes conocidos, pero

oscuros, ensancha la esfera de los conocimientos; pero nunca alcanza un término, pues puede decirse que semejante esfera debe considerarse de infinito diámetro y nosotros podemos solo caminar sobre él por incrementos finitos. Así, la hipótesis de la unidad de la materia puede considerarse como racional y satisfactoria, como muy probable; pero forzoso es creer que la transformación de uno en otro de nuestros elementos puede hacerse solamente bajo la acción de tales manifestaciones de la energía, que si acaso alguna vez llegan á estar á nuestro alcance, nos son por ahora absolutamente desconocidas. La experiencia no nos autoriza por ahora para considerar practicable semejante transformación, y por las mismas razones que nada podemos opinar acerca de esa cuestión, tampoco podemos opinar nada preciso sobre la causa de tener cada llamada especie de materia que separarse de los compuestos con cierta energía siempre constante. Podemos decir que la masa relativa y la velocidad propia son las constantes que caracterizan las diversidades específicas de la materia y el pretender profundizar mas por ahora la cuestión, equivaldría á pretender resolver problemas sin datos suficientes para hacerlos determinados.

Puesto que las combinaciones endotérmicas se forman con pérdida de fuerza viva, es natural inducir que su formación se debe á un choque entre las partículas materiales—y puesto que la combinación dá lugar á la formación de un producto de propiedades diferentes de las de sus elementos, es también natural inducir que las partículas de estos se han reunido, que forman un sistema y que sin la intervención de energía á él extraña no pueden separarse: inducciones que confirma la experiencia. Y la hipótesis mas sencilla que puede hacerse sobre la causa determinante de esa unión de partículas, es que se encuentran unidas porque velocidades iguales las animan y por consiguiente, que los fenómenos de la combinación química resultan de choques

centrales entre partículas duras que constituyen la materia. Estas partículas desprovistas de elasticidad pueden reunirse en agrupaciones de otro orden, cuyos choques dén lugar á otro género de fenómenos. Esta interpretación no significa que si las deducciones de ella se encuentran confirmadas por la experiencia, debe considerarse que esas hipótesis sobre la constitución de la materia sean hechos reales. El obtenerse esas comprobaciones significa, que los hechos *conocidos* pasan como si fueran debidos á esas causas hipotéticas; pero el problema de encontrar las causas verdaderas y reales creemos que siempre será indeterminado, por mas que la humanidad progrese. Sin embargo, las hipótesis suplen hasta cierto punto nuestra ignorancia de las causas, porque nos permiten generalizar las leyes de los fenómenos y como antes dijimos, proceder en las investigaciones como si fuesen ciertas, deduciendo principios que sin ellas tardarian mas en encontrarse; pero no considerando esos principios probables como verdades positivas sinó hasta obtener las necesarias comprobaciones experimentales. Alguna vez se deducirán principios que la experiencia no compruebe y entonces se abandonarán las teorías: pero éstas habrán sido útiles á la ciencia por las verdades que por su medio se adquirieron: entonces se introducirán nuevas hipótesis acaso más fecundas, pero siempre relativamente efímeras. Hecha esta salvedad, continuaremos considerando las cosas como si las hipótesis fuesen realidades, para la facilidad del lenguaje y su mayor brevedad.

Consideremos dos elementos de materia heterogénea, dos átomos susceptibles de combinarse. Llamemos v, v' las velocidades determinantes de su energía química de que se encuentran animados respectivamente y

llamemos m, m' las masas finitas equivalentes entre sí, susceptibles de combinarse *sin residuo*, totalmente, de los elementos á que pertenecen, y hagamos abstracción de todos los fenómenos de otro género, ó lo que es lo mismo de todo movimiento debido á otra clase de energía. La fuerza viva de ambos átomos podemos considerarla como el elemento de la fuerza viva de los conjuntos de ellos, que constituyen ciertos pesos equivalentes de ambas materias. Así, esas fuerzas vivas serán:

$$d\,m\,v^2,\ d\,m'\,v'^2$$

Las integrales

$$\int v^2\,d\,m\,,\ \int v'^2\,d\,m'$$

expresarán las fuerzas vivas de una cantidad cualquiera de materia de esos cuerpos simples, y si llamamos e, e' las cantidades ó pesos de materia equivalentes á un gramo de hidrógeno tendremos (integrando entre los límites de la variable 0 y e, 0 y e' respectivamente) puesto que las velocidades serían en cada caso constantes:

$$\tfrac{1}{2}\,e\,v^2\,,\ \tfrac{1}{2}\,e'\,v'^2$$

como expresión de la fuerza viva, de la energía de transformación química de un equivalente de cada uno de los cuerpos considerados.

Supongamos que esos cuerpos se han combinado y llamemos f el calor desarrollado por la combinación. Consideremos esa combinación debida á un choque central entre esos átomos: f representará la fuerza viva perdida ó lo que es lo mismo una cantidad á ella equivalente, expresada en kilográmetros ó en calorías, en unidades de trabajo ó en unidades térmicas.

Así, si llamamos V la velocidad del compuesto—

tendremos, puesto que su masa sería igual á la suma de los equivalentes químicos de sus componentes:

$$(1) - \tfrac{1}{2}(e + e')\, V^2 + (\tfrac{1}{2}\, e\, v^2 + \tfrac{1}{2}\, e'\, v'^2) = f.$$

Este principio se encuentra enunciado por Thomsen desde 1853 con todo rigor, puesto que dice que la "suma de las energías de los componentes es igual á la energía del compuesto mas el calor desarrollado por la combinación" ó mas propiamente la fuerza viva de que es equivalente. (V. Thermochemische Untersuchungen, von Julius Thomsen. T. I, pág. 9.)

Supongamos los átomos perfectamente duros: las cantidades de movimiento del sistema formado por esos cuerpos, será la misma antes y despues del choque, es decir que

$$(e + e')\, V = e\, v \pm e'\, v' \quad \text{y por consiguiente}$$

$$(2) \qquad V = \frac{e\, v \pm e'\, v'}{e + e'}$$

Sustituyendo este valor de la velocidad del compuesto en la fórmula (1), que podemos llamar de Thomsen, tendremos:

$$-\tfrac{1}{2}(e + e')\frac{(e\, v \pm e'\, v')^2}{(e + e')^2} + \tfrac{1}{2}\, e\, v^2 + \tfrac{1}{2}\, e'\, v'^2 = f;$$

y por consiguiente;

$$\frac{-e^2\, v^2 \mp 2\, e\, e'\, v\, v' - e'^2\, v'^2}{2\,(e + e')} + \tfrac{1}{2}\, e v^2 + \tfrac{1}{2}\, e'\, v'^2 = f.$$

Reduciendo á denominador común:

$$\frac{-e^2\, v^2 \mp 2\, ee'\, vv' - e'^2\, v'^2 + e^2 v^2 + ee'\, v'^2 + ee'\, v^2 + e'^2 v'^2}{2\,(e + e')} = f$$

y suprimiendo términos semejantes:

$$f = \frac{e\,e'\,v'^2 + e\,e'\,v^2 \mp 2\,ee'\,vv'}{2(e + e')}$$

ó

$$(3). \quad f = \frac{e\,e'}{2\,(e + e')}\,(v \mp v')^2$$

El signo ambiguo de las velocidades corresponde respectivamente á los casos en que tengan el mismo sentido y sentidos contrarios.

Como se vé, esta fórmula (3) es naturalmente la misma que la que expresa la fuerza viva perdida en el caso del choque entre dos cuerpos desprovistos de elasticidad, debiendo hacerse las siguientes observaciones. A las masas se han sustituido los equivalentes, ó mejor dicho, puesto que estos números expresan solamente relaciones, los pesos equivalentes á un gramo de hidrógeno. Si en la ecuación (3) se introducen valores conocidos de f (en gramos grados ó calorías pequeñas) y de e y e' en gramos podrá deducirse un valor numérico de $(v \mp v')^2$. Debe tenerse presente que este valor no sería el cuadrado de la diferencia ó suma de las velocidades reales expresadas en unidades longitudinales, sinó de unos números á ellas equivalentes; números tales que introducidos cuando sean conocidos en la fórmula, é introducidos además e y e' en gramos, darán el valor de f expresado en calorías pequeñas. Para expresar solamente los hechos reales, independientes de las hipótesis, pueden llamarse esos números, en vez de velocidades, constantes termodinámicas de los cuerpos simples.

Como luego se comprende, fácil sería entrar desde luego al vasto campo de la inducción y considerar otros casos menos sencillos que el de formación de un compuesto binario exotérmico, pero como indicamos al prin-

cipio de esta memoria nuestro ánimo es contraernos por ahora á este caso. Así, procederemos á examinar si la fórmula (3) la sancionan los resultados experimentales.

———

Consideremos en primer lugar qué especie de dato experimental necesitamos introducir en la fórmula

$$(3)\ f = \frac{ee'}{2(e+e')}(v \mp v')^2$$

como valor de f, en cada caso particular.

Para fijar las ideas supongamos que el cloro y el potasio se combinan en las proporciones equivalentes, ó sea 35.5 gramos de cloro y 39,1 de potasio. Las determinaciones calorimétricas efectuadas por Thomsen, nos enseñan que esa combinación da lugar á un desarrollo de calor igual á *105000* calorías pequeñas Fácil es hacer comprender que no podemos introducir ese resultado en la fórmula *(*3), porque es complejo. El cloro, cuerpo gaseoso, se combina con el potasio, elemento sólido, y de la combinación resulta un compuesto sólido, el cloruro de potasio. El calor desarrollado en esa reacción aunque no haya transformación ninguna de la energía química en energía diferente de la calorífica se compone de varias partes, como lo ha hecho observar muy bien Berthellot, y como lo indica explícitamente el enunciado de su principio del trabajo molecular.

Como el resultado de la combinación es sólido, el calor desarrollado que dá la medida directa, comprende desde luego una cantidad de calor igual al necesario para hacer pasar al cloro del estado sólido al gaseoso. El cambio de calores específicos da lugar á otra corrección, naturalmente muy inferior numéricamente á la primera. Aunque en otra memoria analizaremos probablemente estas cuestiones con algún detalle, nos limitamos por ahora á

mencionarlas; además, Berthelot define perfectamente los fenómenos físicos de varias especies, simultáneos á la combinación química en su importantísima obra llamada «Ensayo de Mecánica química.» Pero las indicaciones hechas bastan para que se comprenda que al tratar de determinar las constantes termodinámicas de los cuerpos, es necesario introducir en la fórmula, nó el resultado directo de la determinación de un calor de formación, sinó lo que puede llamarse el calor de formación absoluto, equivalente de la energía química trasformada. Así, necesitamos introducir datos relativos á los calores de formación referidos á un mismo estado físico de los componentes y el compuesto, sea que haya podido suministrarlos la observación directa (lo cual en pocos casos sucede), sea que el cálculo, mediante el conocimiento experimental de otras constantes indispensables, como son los calores específicos y los llamados calores latentes de fusión y volatilización de cada cuerpo, permita corregir los datos expresados de manera que se obtengan números que expresen el calor que se había desarrollado en la expresada identidad de condiciones físicas. Estas constantes experimentales no están determinadas en muchos casos y en muchos otros sería imposible ó muy difícil determinarlas: nos ocuparemos en otra memoria de algunos estudios que hemos comenzado á emprender y que quizás permitan determinar algunas de esas constantes en función de otros datos de la experimentación, y por ahora nos limitaremos á buscar la comprobación deseada, aprovechando los datos existentes que llenan las necesarias condiciones.

Los datos que podemos aprovechar son los de calores de formación de compuestos binarios referidos al estado sólido de elementos y compuestos que dá Berthelot en la tabla VI, pag. 357, del 1er. tomo de su Ensayo de Mecánica química. También haremos uso de los calores de formación de las amalgamas alcalinas, referi-

das á estado sólido de metales y compuestos, que da en el tomo segundo, en las adiciones al tom. I, de la tabla VII (tom. I. pág. 358) que dá calores de formación de sulfuros sólidos, y de los datos determinados por M. Sabatier sobre el calor de formación de los sulfuros de potasio y sodio, que trae entre las citadas adiciones.

Consideremos el caso en que dos elementos pueden combinarse en diferentes proporciones, formando así dos ó mas compuestos diferentes. La importancia de las relaciones entre los calores de formación desarrollados en tales casos no podía ocultarse á los espíritus profundos é investigadores de Berthelot y Thomsen y así, vemos en sus escritos que á cada paso se han ocupado de esas relaciones, dejando asentadas, ya las relaciones, siquiera sean empíricas, que han podido encontrar, ya ciertas observaciones sobre el modo de variación de esas cantidades en diferentes séries de semejantes compuestos. Quizás concebian que en ese caso era más accesible el conocimiento de la ley que comprendian debería ligar los calores de formación y las masas químicas. Thomsen dió un paso más, y observando los valores de los calores de formación de los carburos de hidrógeno, investigó una constante que permitiera calcular esos calores conociendo algunos de ellos, aunque siguiendo para ello un método empírico algo complicado. Llamó á esa constante la constante dinámica del carbono, y en otra ocasión nos ocuparemos de esa investigación del ilustre Thomsen.

Llamemos e_1, e_2, los equivalentes de los dos cuerpos simples que pueden formar dos diferentes compuestos, v_1, v_2, á las velocidades de esos elementos y f, f', á los calores de formación partiendo de los elementos, de esos dos compuestos. Además, supongamos que las fórmulas químicas de esos compuestos son

$$e_1^{n}\, e_2^{m} - e_1^{n'}\, e_2^{m'}.$$

Sustituyendo en la ecuacion (3) los valores y símbolos correspondientes á cada compuesto tendremos:

$$(4) \begin{cases} f = \dfrac{n\,e_1 \times m\,e_2}{2\,(n\,e_1 + m\,e_2)} \quad (v_1 \pm v_2)^2 \\ f' = \dfrac{n'\,e_1 \times m'\,e_2}{2(n'\,e_1 + m'e_2)} \quad (v_1 \pm v_2)^2 \end{cases}$$

Observamos así que en toda una serie de combinaciones de dos cuerpos simples, según diferentes fórmulas, el calor desarrollado es una función de las masas y de una **constante,**

$(v_1 \pm v_2)^2$, en el supuesto de que los choques que ocasionan las combinaciones referidas se verifiquen siempre en las mismas condiciones, en lo que respecta á los sentidos de las velocidades. Admitiendo este supuesto, podremos enunciar las siguientes leyes:

Teorema 1.° Siempre que dos elementos se combinan en dos ó mas proporciones, para formar dos ó mas compuestos, formados de los mismos elementos con diferentes fórmulas químicas, el calor desarrollado en cada combinación es igual á la mitad de la relación entre el producto de las masas componentes y su suma, multiplicada por una constante, ó lo que es lo mismo, por el cuadrado de una constante, que podemos llamar la constante termodinámica del sistema de esos dos elementos.

Corolario. La constante termodinámica de un sistema de dos cuerpos simples, es igual á la raíz cuadrada del doble producto del calor de formación de una combinación cualquiera de esos dos elementos, por la relación entre el equivalente del compuesto y el producto de los pesos de los componentes que entran en esa combinación.

Escolio.—Conociendo el calor de formación de uno de los compuestos de una serie de combinaciones entre dos elementos, podemos deducir los calores de formación de los demás compuestos de esa serie.

*Teorema 2.*º—Cada elemento está caracterizado por una constante termodinámica propia y su energía es una función de esa constante, de la misma forma que la que expresa la fuerza viva en función de la velocidad de un móvil. Esa constante es invariable para cada elemento, de ella depende la magnitud de las cantidades de calor que su unión con otros elementos y compuestos desarrolla.

Escolio.—La constante termodinánica de un sistema de dos elementos es, como se ha visto, la suma ó la diferencia de las constantes termodinámicas de cada uno de esos elementos.

Escolio.—Al ser aislado un elemento de una combinación, tiene que separarse animado de la misma velocidad que lo animaba antes de entrar en ella. (Porque si esta variara cambiaría su naturaleza, y hasta hoy no hemos observado que la materia pase de una á otra especie.)

*Teorema 3.*º—Cada compuesto se encuentra caracterizado por una energía propia é invariable. Su masa química es la suma de las masas de sus componentes, y su constante termodinámica ó número proporcional á su velocidad, es igual á la suma de las cantidades de movimiento de sus componentes, dividida por su equivalente (del compuesto).

*Teorema 4.*º—Los calores de formación de combinaciones entre compuestos y elementos, ó entre compuestos y compuestos, son funciones de sus constantes

termodinámicas de la misma forma que en el caso de combinaciones entre elementos.

Los teoremas enumerados son las leyes naturales que creemos haber encontrado. Vamos á demostrar que la experiencia confirma el primero y el segundo; el tercero podemos considerarlo como consecuencia de los anteriores; el cuarto es puramente una inducción probable que requiere la debida comprobación experimental.

Los datos que podemos aprovechar para demostrar el primer teorema, son los calores de formación referidos á estado sólido, de los siguientes compuestos.

1 { Bromuros de estaño.
$Sn\ Br$ y $Sn\ Br^2$

2 { Bromuros de cobre.
$Cu^2\ Br$ y $Cu\ Br$.

3 { Bromuros de mercurio.
$Hg^2\ Br$ y $Hg\ Br$.

4 { Ioduros de mercurio.
$Hg^2\ I$ y $Hg\ I$.

5 { Amalgamas de potasio.
$Hg^{[illegible]}\ K$ y $Hg^{[illegible]}\ K$.

6 { Amalgamas de sodio.
$Hg^8\ Na$ y $Hg^{12}\ Na$.

7 { Bromuros de oro.
$Au^2\ Br^3$ y $Au^2\ Br$.

El principio enunciado establece que en cada una de esas series de dos compuestos, las relaciones entre el producto de las masas químicas elementales correspondientes á cada uno y su suma, están entre sí en la misma

relación que sus respectivos calores de formación. O lo que equivale á lo mismo, despejando á lo que hemos llamado suma ó diferencia de velocidades, de las ecuaciones (4), que:

$$v_1 \pm v_2 = \frac{2f(ne_1 + me_2)}{ne_1 \times me_2} = \frac{2f'(n'e_1 + m'e_2)}{n'e_1 \times m'e_2}$$

teniendo presente que para cada compuesto, f, n, y m, representan respectivamente el calor de formación, y los índices de la fórmula química ó número de equivalentes de cada uno de los dos elementos que constituyen dicho compuesto. Así, tendremos para los bromuros de estaño los siguientes datos numéricos:

Sn Br.		*Sn Br.*[2]	
$f=$	$+\ 34400$ Cal.	$f'=$	$+\ 50500$ Cal.
$n\,e_1 = e_1 =$	59	$n'e_1 = e_1 =$	59
$m\,e_2 = e_2 =$	80	$m'\,e_2 = 2\,e_2 =$	160
$n\,e_1 + m\,e_2 =$	139	$n'\,e_1 + m'\,e_2 =$	219
log. $n\,e_1 =$	1.7708520	*log.* $n'\,e_1 =$	1.7708520
log. $m\,e_2 =$	1.9030900	*log.* $m'\,e_2 =$	2.2041200
log. $(n\,e_1 \times m\,e_2) =$	3.6739420	*log.* $(n'e_1 \times m'e_2) =$	3.9749720
log. $2 =$	0.3010300	*log.* $2 =$	0.3010300
log. $f =$	4.5365584	*log.* $f' =$	4.7032914
log. $(n\,e_1 + m\,e_2) =$	2.1430148	*log.* $(n\,e_1 \times m'e_2) =$	2.3404441
	6.9806032		7.3447655
log. $(n\,e_1 \times m\,e_1) =$	3.6739420	*log.* $(n'e_1 + m'e_2) =$	3.9749720
log. $C^2 =$	3.3066612	*log.* $C^2 =$	3.3697935
log. $C =$	1.6533306	*log.* $C =$	1.6848967
$C = v_1 \pm v_2 =$	$\pm$ 45,012.	$C = v_1 \pm v_2 =$	$\pm$ 48,400

Cálculos enteramente semejantes nos conducirán á los resultados que se expresan en la siguiente tabla:

Sistema.	Compuestos.	$r_1 \pm r_2$	Promedios.
Sn, Br	$Sn\ Br$ $Sn\ Br_2$	±45, 012 48, 400	±46, 706
Cu, Br	$Cu\ Br$ $Cu^2\ Br$	39, 039 38, 269	38, 654
Hg, Br	$Hg\ Br$ $Hg^2\ Br$	34, 402 35, 000	34, 701
Hg, I	$Hg\ I$ $Hg^2\ I$	24, 652 24, 613	24, 632
Hg, K	$Hg^8\ K$ $Hg^{24}\ K$	38, 131 37, 810	37, 970
Hg, Na	$Hg^8\ Na$ $Hg^{12}\ Na$ $Hg^7\ Na^2$	40, 350 40, 161 36, 019	38, 843
Au, Br	$Au^2\ Br^3$ $Au^2\ Br$	14, 715 5, 626	10, 170

Como se vé, los resultados obtenidos para cada sistema son sensiblemente concordantes, en mayor ó menor grado, excepto los obtenidos con los bromuros de oro, que son decididamente discordantes. Esto puede deberse acaso, como en otra memoria lo discutiremos, á error en la determinación del calor de formación del sub-bromuro, que es sumamente pequeño (0,^{Cal} 9 = 900 $^{cal.}$)

De la misma manera antes indicada, calculamos las constantes $v_1 \pm v_2$, para los sistemas que á continuación se expresan:

SISTEMA.	$v_1 \pm v_2$	SISTEMA.	$v_1 \pm v_2$
Tl, Br	± 38.367	*As, I*	± 20,053
Tl, I	27,774	*Ph, I*	27,064
Ag, Br	32,046	*Ca, Br*	94,670
Ag, I	18,969	*Ca, I*	78,986
Cu, I	27,935	*Ca, S*	101,734
K, Br	85,634	*Al, Br*	98,912
K, I	73,156	*Al, I*	74.111
K, S	95,848	*Zn, Br*	56,771
Na, Br	98,463	*Zn, I*	43,602
Na, I	84,059	*Zn, S*	63,318
Na, S	96,681	*Cd, Br*	48,041
Hg, S	37,887	*Cd, I*	34.027
Cu, S	31,005	*Pb, Br*	39,046
As, Br	40,428	*Pb, I*	27,231
Sr, Br	75,139	*Pb, S*	35,838
Sr, S	92,004	*Mn, S*	66,848
Fe, S	46,173		

*****

La determinación de las cantidades v y v' en el supuesto de que los anteriores números representen valores de

$$v \pm v'$$ es menos obvia de lo que á primera vista parece. Si suponemos que los choques siempre se verificaron, animados los móviles de velocidades en sentido contrario, encontramos luego que los números anteriores no están conformes con ese supuesto. Si las velocidades fuesen siempre en el mismo sentido, el problema sería indeterminado. A primera vista se vé que entre los valores anteriores igualados á suma ó

diferencia de constantes de elementos, se pueden agrupar algunas series de tres ecuaciones con tres incógnitas; pero aún en el supuesto de que esos números representen unas veces suma y otras diferencia de constantes, subsistirá en lo general la indeterminación. Además de que sería indispensable el conocimiento del signo propio en cada caso, necesitaríamos combinar dos diferencias y una suma ó tres sumas, pues también habría indeterminación en el caso de una diferencia y dos sumas.

Como las consideraciones necesarias para obtener la solución de esa cuestión serían poco claras expuestas en general, consideraremos uno de los pocos casos en que es posible la resolución con alguna probabilidad.

Tomemos los valores obtenidos para los sistemas *Hg, Na,*—*Hg, Br,*—y *Na, Br,* y llamemos respectivamente

$$v_1, v_2, v_3,$$

las velocidades del mercurio, el sodio y el bromo. Podremos formar las ecuaciones siguientes:

$$(1) \pm v_1 \pm v_2 = \pm 38.843$$
$$(2) \pm v_1 \pm v_3 = \pm 34.701$$
$$(3) \pm v_2 \pm v_3 = \pm 98.463.$$

Puesto que al combinarse 100 gramos de mercurio con 80 de bromo se desarrollan 26300 calorías, mientras que al combinarse 23 gramos de sodio con la misma cantidad de bromo el calor desarrollado es de 86600 calorías, podemos fundadamente suponer que la velocidad del sodio es mayor que la del mercurio. Escribiremos con este motivo la ecuación (1):

$v_1 + v_2 = 38,843$. Como la velocidad del bromo debe ser bastante considerable puesto que su *choque* con el sodio desarrolla, á pesar de ser su masa menor

que la del mercurio, un calor mayor que el choque de varios equivalentes de mercurio con la misma cantidad de sodio, supondremos que en la ecuación (3) las velocidades deben estar sumadas puesto que es alto el valor del segundo miembro. Por la misma razón escribiremos la ecuación (2):

$$v_3 \pm v_1 = 34.701.$$

Mediante estos supuestos tendremos las ecuaciones:

$$\begin{aligned} (1)\ v_2 \pm v_1 &= 38.843 \\ (2)\ v_3 \pm v_1 &= 34.701 \\ (3)\ v_2 + v_3 &= 98.463. \end{aligned}$$

Pueden todavía suponerse las ecuaciones (1) y (2) de las siguientes maneras:

$$\begin{cases} v_2 - v_1 \\ v_3 + v_1 \end{cases} \quad \begin{cases} v_2 + v_1 \\ v_3 + v_1 \end{cases} \quad \begin{cases} v_2 + v_1 \\ v_3 - v_1 \end{cases} \quad \begin{cases} v_2 - v_1 \\ v_3 - v_1 \end{cases}$$

El primer supuesto conduce por la suma de las ecuaciones y lo mismo el tercer supuesto, á un valor de $v_2 + v_3$ igual á 78,544, afortunadamente muy diferente de 97,465 pues como se comprende habria en ese caso indeterminación. El segundo supuesto conduce forzosamente á un valor negativo de v_1, y por tanto el cuarto supuesto es el mas probable. En consecuencia adoptaremos las ecuaciones:

$$\begin{aligned} v_2 - v_1 &= 38.843 \\ v_3 - v_1 &= 34.701 \\ v_2 + v_3 &= 98.463. \end{aligned}$$

La solución de estas es obvia y no nos detendremos en ella. Análogas consideraciones á las precedentes nos permiten obtener los valores probables de las cons-

tantes de los elementos, mediante otras cinco series semejantes de tres ecuaciones, que son con los sistemas:

2) *Hg, Na — Hg, I —Na, I.*
3) *Hg, K — Hg, Br —K Br.*
4) *Hg, K — Hg, I —K I.*
5) *Hg, K — Hg, S —K S.*
6) *Hg, Na — Hg, S —Na, S.*

Los resultados obtenidos por cada una de estas series de ecuaciones—que en sentido figurado pudieramos llamar *triángulos* químicos, son los siguientes:

VELOCIDADES DE ELEMENTOS.

	K	Na.	Hg.	Br.	I.	S	
(1)	——	51.302	12.459	47.160	——		
(2)	——	49.135	10.292	——	34.924		
(3)	44.451	——	6.481	41.182	——		
(4)	43.247	——	5.277		29.909		
(5)	47.965	——	9.995	——	——	47.887	
(6)	——	48.868	9.975	——		47.862	
	45.221	49.768	9.079	44.171	32.416	47.874	vals. medios.

Como se vé estos valores pueden también considerarse sensiblemente concordantes; su discordancia es un poco mayor que la de las primeras constantes, y esto es natural, á igualdad de errores en los datos experimentales como lo mostraremos en otra memoria, discutiendo los coeficientes diferenciales de las fórmulas relativas. Los únicos *triángulos* químicos que podemos formar con los datos aprovechables son los ya *resueltos*, pero aún podemos obtener otros valores de contantes de elementos, por la sustitución de los promedios anteriores en al

gunas ecuaciones que no hayan entrado entre las ya resueltas. De esta manera obtendremos los resultados siguientes:

	Sistema en que se hizo la sustitución.		Sistema en que se hizo la sustitución.
Tl.		*As.*	
5.804	*Tl, Br.*	3.743	*As, Br.*
4.642	*Tl, I.*	12.363	*As, I.*
Ag.		*Ph.*	
12.125	*Ag, Br.*	5.352.	*Ph, I.*
13.447	*Ag, I.*		
Cu.		*Ca.*	
4.481	*Cu, I.*	50.499	*Ca, Br.*
16.069 ?	*Cu, S.*	46.570	*Ca, I.*
5.517	*Cu, Br.*	53.860	*Ca, S.*
Al.		*Pb.*	
54.741	*Al, Br.*	5.125	*Pb, B.*
41.695	*Al, I.*	5.185	*Pb, I.*
		12.036 (?)	*Pb, S.*
Zn.		*Sr.*	
12.600	*Zn, Br.*	30.968	*Sr, Br.*
11.186	*Zn, I.*	44.130	*Sr, S.*
15.444	*Zn, S.*		
Cd.		*Mn.*	
3.870	*Cd, Br.*	18.974	*Mn, S.*
1.621	*Cd, I.*		
Fe.		*Sn.*	
1.701	*Fe, S.*	2.535	*Sn, Br.*
		Au.	
		23.830	*Au, Br.*

Aquí terminan los resultados que hemos podido obtener. Como se observará hay algunas notables concordancias, que no es probable se deban al acaso: en lo general puede decirse que los resultados concuerdan sensiblemente, y creemos que la aplicación que hemos hecho de nuestras fórmulas á los datos experimentales, demuestran que la verdad de aquellas es probable. Por ahora no discutimos los resultados obtenidos, ni la influencia de los errores de los datos de la experiencia: damos todos los resultados que hemos obtenido incluyendo varios muy discordantes. Continuaremos nuestras investigaciones y comunicaremos lo que de ellas resulte, sea que compruebe, sea que contraríe los principios que hoy enunciamos.

Guadalajara (México,) 28 de Abril de 1886.

II.

Concordancia entre los teoremas termoquímicos de Berthelot, y la teoría del choque entre las partículas componentes. (*)

Habiendo expuesto en la memoria que leímos ante esta Sociedad, en la antepasada sesión, la teoría y los principios fundamentales de las investigaciones químicas que hemos emprendido; continuaremos dando á conocer, en una serie de artículos, los resultados de nuestros estudios. Naturalmente, iremos presentando dichos artículos á medida que terminemos tal ó cual parte de nuestras investigaciones, y por consiguiente aquellos no podrán estar en determinado orden de antemano previsto. Así, el conjunto de estos artículos vendrá á ser como acopio de materiales para la construcción de un edificio, y no como el edificio mismo.

*****

El primer teorema de Berthelot, ó principio del trabajo molecular, podemos considerarlo como un postula-

---

(*) Nota leida ante la Sociedad de Ingenieros de Jalisco, en la sesión del día 12 de Mayo de 1886.

do fundamental de la Mecánica química, pues es una consecuencia inmediata del gran principio de la conservación de la energía. El enunciado de este teorema es el siguiente:

»El calor desarrollado en una reacción mide la suma »de los trabajos físicos y químicos, verificados durante »esa reacción.»

*****

El 2.° principio ó teorema de Berthelot, de la equivalencia calorífica de las transformaciones químicas, es el siguiente:

»Si un sistema de cuerpos, tomados en determinadas »condiciones, sufre cambios físicos ó químicos capaces »de llevarlo a un nuevo estado, sin dar lugar á ningún »efecto mecánico exterior al sistema, la cantidad de ca»lor desarrollada ó absorbida por efecto de esos cambios, »depende únicamente del estado inicial y del estado fi»nal del sistema; es la misma, sean cuales fueren la na»turaleza y el orden de sucesión de los estados inter»medios.»

Vamos á demostrar en general la concordancia de este teorema con los que enunciamos en la anterior memoria, en el caso de las combinaciones de dos elementos en varias proporciones.

Supongamos que dos elementos R, S, se combinan según las formulas:

$$RS - RS^2.$$

Conforme al teorema Berthelot, el calor de formación de

$R + S^2$, es igual á la suma de los calores de formación de

$$R + S \text{ y } RS + S.$$

Con arreglo á nuestro primer teorema, las expresiones de esos calores de formación serán:

$$(1)\quad f\,(R+S)=\frac{e_1\,e_2}{2\,(e_1+e_2)}\,(v_1 \pm v_2)^2;$$

$$(2)\quad f\,(R+S^2)=\frac{2\,e_1\,e_2}{2\,(e_1+2\,e_2)}\,(v_1 \pm v_2)^2;$$

$$(3)\quad f\,(R\,S+S)=\frac{e_2\,(e_1+e_2)}{2\,(e_1+2\,e_2)}\,(v_2+V)^2:$$ en

las cuales fórmulas la notación empleada es la que sigue:

e_1, e_2 — los equivalentes de R y S respectivamente;
v_1, v_2 — sus correspondientes velocidades;
V — la velocidad del compuesto $R.S.$

Tendremos además, por la igualdad de las cantidades de movimiento:

$$(4)\quad V=\frac{e_1\,v_1 \mp e_2\,v_2}{e_1+e_2}$$

Para que pueda considerarse que tanto el teorema de Berthelot plenamente sancionado por la experiencia, como el nuestro, están de acuerdo con los hechos observados, — es indispensable que la suma de los segun-

dos miembros de las ecuaciones (1) y (3), sea idénticamente igual al segundo miembro de la ecuación (2); es decir que tiene que resultar forzosamente

$$(5) \quad \frac{e_1 e_2}{2(e_1 + e_2)} (v_1 \pm v_2)^2 + \frac{e_2 (e_1 + e_2)}{2(e_1 + 2 e_2)} (v_2 \pm V)^2$$

$$= \frac{2 e_1 e_2}{2(e_1 + 2 e_2)} (v_1 \pm v_2)^2.$$

Vamos á demostrar que esa igualdad es cierta.

Sustituyendo el valor de V de la ecuación (4), tendremos que el primer miembro de la ecuación (5) será:

$$\frac{e_1 e_2}{2(e_1+e_2)}(v_1 \pm v_2)^2 + \frac{e_2(e_1+e_2)}{2(e_1+2e_2)}\left(\frac{e_1 v_1 \mp e_2 v_2}{e_1+e_2} \pm v_2\right)^2 ;$$

y desarrollando:

$$\frac{e_1 e_2 v_1^2 \pm 2 e_1 e_2 v_1 v_2 + e_1 e_2 v_2^2}{2(e_1+e_2)} + \frac{e_2(e_1+e_2)}{2(e_1+2e_2)}\left[\frac{e_1^2 v_1^2 \mp 2 e_1 v_1 e_2 v_2 + e_2^2 v_2^2}{(e_1+e_2)^2} \pm \frac{2 e_1 v_1 v_2 \mp 2 e_2 v_2^2}{e_1+e_2} + v_2^2\right]$$

Reduciendo todo á común denominador tendremos sucesivamente:

$$\frac{e_1e_2v_1^2 \pm 2e_1e_2v_1v_2 + e_1e_2v_2^2}{2(e_1+e_2)} + \frac{e_2(e_1+e_2)}{2(e_1+2e_2)}\left(\frac{e_1^2 v_1^2 \mp 2e_1e_2v_1v_2 + e_2^2 v_2^2 \pm 2e_1^2 v_1v_2 \pm 2e_1e_2v_1v_2 - 2e_1e_2v_2^2 - 2e_2^2 v_2^2 + e_1^2 v_2^2 + 2e_1e_2v_2^2 + e_2^2 v_2^2}{(e_1+e_2)(e_1+e_2)}\right);$$

$$\frac{e_1 e_2 v_1^2 \pm 2 e_1 e_2 v_1 v_2 + e_1 e_2 v_2^2}{2(e_1+e_2)} + \frac{e_2}{2(e_1+2e_2)}\left(\frac{e_1^2 v_1^2 + e_1^2 v_2^2 \pm 2 e_1^2 v_1 v_2}{e_1+e_2}\right); \text{—}$$

$$\frac{e_1^2 e_2 v_1^2 \pm 2 e_1^2 e_2 v_1 v_2 + e_1^2 e_2 v_2^2 + 2 e_1 e_2^2 v_1^2 \pm 4 e_1 e_2^2 v_1 v_2 + 2 e_1 e_2^2 v_2^2 + e_1^2 e_2 v_1^2 + e_1^2 e_2 v_2^2 \pm 2 e_1^2 e_2 v_1 v_2}{2(e_1+2e_2)(e_1+e_2)};$$

Reduciendo términos semejantes tendremos finalmente:

$$\frac{2 e_1^2 e_2 v_1^2 \pm 4 e_1^2 e_2 v_1 v_2 + 2 e_1^2 e_2 v_2^2 + 2 e_1 e_2^2 v_1^2 \pm 4 e_1 e_2^2 v_1 v_2 + 2 e_1 e_2^2 v_2^2}{2(e_1+2e_2)(e_1+e_2)} =$$

$$\frac{2 e_1 e_2 \left[e_1 (v_1 \pm v_2)^2 + e_2 (v_1 \pm v_2)^2\right]}{2(e_1+2e_2)(e_1+e_2)} = \frac{2 e_1 e_2 (v_1 \pm v_2)^2 (e_1+e_2)}{2(e_1+2e_2)(e_1+e_2)} = \frac{2 e_1 e_2 (v_1 \pm v_2)^2}{2(e_1+2e_2)}$$

que era lo que se quería demostrar.

La trascendencia de esta demostración hará que se nos disculpe por haber insertado, quizás innecesariamente, todas las sencillas transformaciones algebraicas del primer miembro de la ecuación inicial. También se nos dispensará el no haber empleado, lo cual habría sido fácil, método más sencillo y breve de demostración; pero quisimos evitar el que se originara, siquiera por de pronto, alguna duda acerca de la generalidad de esta.

******

Desde el momento en que los fenómenos químicos se hacen entrar al dominio de la Mecánica, sea cual fuere la hipótesis que se admita acerca de sus causas inmediatas, con tal que estas se refieran á movimientos, el tercer teorema fundamental de Berthelot ó principio del trabajo máximum es un caso particular del teorema correspondiente de la Estática general. Los hechos observados que cada día añaden nuevas confirmaciones á dicho teorema, muestran que la interpretación mecánica de los fenómenos químicos es legítima y debe contribuir grandemente al progreso de la ciencia.

Guadalajara, Mayo 10 de 1886.